

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公告

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

平3-25340

⑬ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公告 平成3年(1991)4月5日

B 29 C 67/14

Y

6639-4F

B 29 B 9/14

7729-4F

// B 29 K 105:14

請求項の数 1 (全21頁)

⑮ 発明の名称 繊維強化組成物

⑯ 特 願 昭63-27847

⑰ 公 開 昭63-239032

⑱ 出 願 昭57(1982)1月21日

⑲ 昭63(1988)10月5日

⑳ 特 願 昭57-8221の分割

優先権主張 ㉑ 1981年1月21日 ㉒ イギリス(CB) ㉓ 8101821

㉔ 1981年7月28日 ㉕ イギリス(CB) ㉖ 8123159

㉗ 1981年7月28日 ㉘ イギリス(CB) ㉙ 8123160

㉚ 1981年11月17日 ㉛ イギリス(CB) ㉜ 8134597

㉝ 1981年11月17日 ㉞ イギリス(CB) ㉟ 8134598

㊲ 発 明 者 フレデリック ニール イギリス国、ハーツ エーエル7 1エイチデー、ウエル
コグスウエル ウイン ガーデン シテイ、ベセマー ロード、ビー
ー ボックス ナンバー6

㊳ 発 明 者 デビット ジョン ヘ イギリス国、ハーツ エーエル7 1エイチデー、ウエル
ツゼル ウイン ガーデン シテイ、ベセマー ロード、ビー
ー ボックス ナンバー6

㊴ 発 明 者 ビーター ジョン ウ イギリス国、ハーツ エーエル7 1エイチデー、ウエル
イリアムス ウイン ガーデン シテイ、ベセマー ロード、ビー
ー ボックス ナンバー6

㊵ 出 願 人 インベリアル ケミカル イギリス国、ロンドン エスダブリュ1ビー3ジエイエフ
インダストリーズ ミルバンク(番地なし)インベリアル ケミカル ハウ
パブリック リミテ ス内
イド カンパニー

㊶ 代 理 人 弁理士 青 木 朗 外3名
審 査 官 祖 山 忠 彦

1

2

㊷ 特許請求の範囲

1 長さが2~100mmでありかつ低分子量の熱可塑性ポリマーと少なくとも30容量%の平行に配列された強化用フィラメントとを含む繊維強化ペレットと、該繊維強化ペレットのポリマーよりも高分子量であつて前記強化ペレットのポリマーと同一であつても異なつていてもよい熱可塑性ポリマーとのブレンドを含むことを特徴とする繊維強化組成物。

発明の詳細な説明

本発明は、熱可塑性樹脂を含有する繊維強化組

成物及び繊維強化成形品に関する。

ガラス繊維のトウまたはロービングを低粘度の熱硬化性樹脂の浴に通して引いて、繊維を含浸することによって、繊維強化構造物を製造する方法は、知られている。この構造物は、しばしば加熱により硬化される。このような方法は引出成形法として知られている。このような方法は少なくとも10年間知られているが、熱硬化性樹脂含浸構造物の製造に高率的にいかなる程度にも使用されて
5 いるわけでもない。この理由は、粘稠な溶融樹脂
10 中を通して引くとき、繊維をぬらすのが困難であ

るからである。得られる製品は、ぬれに劣る結果、許容されない性質を有する。

繊維をぬらし、これによつて連続繊維、たとえば、ガラス繊維に固有の非常に高いレベルの物理的性質を最大限に使用する基礎を提供する、特定の5 方法の効率は、この方法が理論的に達成しうる曲げ弾性率に到達する曲げ弾性率を有する製品を提供する程度を測定することによつて、評価できる。

理論的に達成しうる曲げ弾性率は、次の混合物の簡単なルールを用いて計算する：

$$E_c = V_f E_f + V_m E_m$$

ここで E_c は組成物の縦方向のモジュラスであり、

V_f は繊維の体積分率であり、

E_f は繊維の曲げ弾性率であり、

V_m はマトリックスポリマーの体積分率であり、そして

E_m はマトリックスポリマーの曲げ弾性率である。

連続ロービングの含浸に普通の高分子量の熱可塑性ポリマーの溶融物を使用すると、高いレベルの曲げ弾性率を得ることができない。たとえば、米国特許3993726号は、連続したロービングを高圧下にクロスヘッド押出機中で含浸し、ダイを通してロービングを引き、そしてロービングを冷却および成形してボイドを含まない成形品にする改良された方法を開示している。ポリプロピレンを用いて得られた製品は、実施例1において、73重量%のガラス繊維の含量について、わずかに約6GN/㎡、すなわち、理論的に達成できる値の20%、の曲げ弾性率を有することが示されている。

理論的に達成できるレベルに近づく曲げ弾性率のレベルを有する材料を製造できることが、今回35 発見された。

したがって、連続法によつて製造され、そして製造物の縦方向に延びる強化用フィラメントを構造物の少なくとも30容量%含有し、そしてASTMD790-80に従つて測定した構造物の曲げ40 弾性率が理論的に達成できる曲げ弾性率の少なくとも70%、好ましくは少なくとも80%であることを特徴とする、熱可塑性ポリマーと強化用フィラメントからなる繊維強化構造物が提供される。こ

れらの構造物の層間剪断強さは、10MN/㎡より大、好ましくは20MN/㎡である。本発明における使用に好ましい熱可塑性ポリマーは、融点が少なくとも150℃である結晶質ポリマーおよびガラス転移点が少なくとも25℃である非結晶質ポリマーである。最適な剛性のためには、熱可塑性ポリマーは曲げ弾性率が少なくとも1GN/㎡、好ましくは少なくとも1.5GN/㎡であるべきである。

繊維強化構造物は、連続した整列されたフィラメントを良好にぬらすことができる種々の方法によつて製造できる。これらの方法の1つにおいて、溶融粘度が30Ns/㎡より小さく、好ましくは1~10Ns/㎡である熱可塑性ポリマーの溶融物中を通して、複数の連続フィラメントを引いて、15 フィラメントを溶融したポリマーでぬらすことからなり、フィラメントは引く方向に整列されていることを特徴とする、繊維強化組成物の製造法が提供される。必要に応じて、含浸されたフィラメントを固めて繊維強化ポリマー構造物にすることができ。熱可塑性物質の粘度は剪断速度とともに変化し、低い剪断速度におけるはば一定の値から減少する。本願の場合、低い剪断速度における粘度を用いる（通常ニュートン粘度を用いる）。これは直径1mm、長さ8mmのダイを用いる毛管粘度計を用いて便利に測定され、溶融粘度は13³~10⁴N/㎡の範囲の剪断応力において測定する。

驚ろくべきことには、このようなポリマーは、満足すべき物理的性質を達成するために熱可塑性ポリマーの分野において通常適当であると考えられているよりも、分子量が低いという事実にかかわらず、強化された組成物は例外的にすぐれた物理的性質を有する、こうして強化された硬化塑性ポリマー組成物を引出成形法により製造するとき、含浸浴中の熱可塑性プレポリマーの粘度は繊維を良好にぬらすためには典型的には1Ns/㎡より小である。この低い粘度を使用できる理由は、プレポリマーを引き続いて熱硬化法により固体の形態に変えることにある。これと対照的に、熱硬化性ポリマーは通常完全に重合した固体材料であり、そして熱可塑性ポリマーを加熱して溶融することによつてのみ液体の形態で得られる。しかしながら、許容しうる物理的性質を有する普通の高分子重量ポリマーの溶融粘度は、通常100Ns/㎡を越える。このように高い粘度の溶融物を用いる引

出成形法で、繊維の適切なぬれを得ることは不可能である。溶融物の温度を上げることにより、溶融粘度をある程度低下することができるが、熱可塑性ポリマーの分解温度以下において可能な粘度の低下は通常不十分である。

十分に低溶融粘度を与えるのに十分に低い分子量を熱可塑性ポリマーを使用して、引出成形法において繊維を適切にぬらすと、高い粘度の製品が得られる。

したがって、また溶融粘度が $30\text{Ns}/\text{m}^2$ より小さく、好ましくは $1\sim 10\text{Ns}/\text{m}^2$ の間である熱可塑性ポリマーの溶融物を通して、複数の連続フィラメントを引いて、フィラメントを溶融ポリマーでぬらすことによつて得られ、フィラメントは引く方向に整列にされていることを特徴とする、繊維強化熱可塑性組成物が提供される。製造された繊維強化構造物は、ボイド含量が15%より小、好ましくは5%より小であるべきである。

「連続繊維」または「複数の連続フィラメント」という用語は、採用する処理条件下で、この方法を実施不能とする頻度で破断せずに、溶融ポリマー中を引っ張るのに十分な長さのロービングまたはトウを形成するために十分な長さを繊維が有する、繊維製品を意味する。適当な材料は、ガラス繊維、炭素繊維、ジュートおよび高いモジュラスの合成ポリマーの繊維である。後者の場合において、ポリマーの繊維は、この方法を乱す破断を起こさないでポリマーの溶融物中を引っ張ることができるのに十分な強さを有するという条件を満足することが重要である。破断せずに含浸系を通して引っ張られるのに十分な強度を有するためには、繊維製品の連続繊維の大部分は、繊維製品が連続繊維の大部分を整列させて、溶融ポリマー中を通して引っ張られるように、1つの方向に横たわるべきである。不規則に配置された連続繊維から構成されたマットのような繊維製品は、繊維の少なくとも50容量%が引く方向に整列されている繊維構造物の部分を形成しないかぎり、本発明における使用に不適当である。

連続繊維は、溶融ポリマー中を通して引かれるのに十分な一体性をもついかなる形態であることもできるが、便利には、実質的にすべての繊維が束の長さに沿つて整列されている、個々の繊維またはフィラメントの束（以後“ロービング”と呼

ぶ）から成る。いかなる数のこのようなロービングを使用することもできる。商業的に入手できるガラスロービングの場合において、各ロービングは8000本以上までの連続なガラスフィラメントから成ることができた。6000本以上までの炭素繊維を含有する炭素繊維を、使用することができる。ロービングから織ったクロスも、本発明における使用に適する。連続フィラメントは普通の表面サイズ剤、とくに繊維とマトリックスポリマーとの間の結合を最大にするように考えられたサイズ剤、を有することができる。

本発明の使用により可能な高いレベルの曲げ弾性率を達成するためには、連続フィラメントの表面のできるだけ多くが溶融ポリマーでぬれることが必要である。こうして、繊維が複数のフィラメントから成るとき、繊維を構成する個々のフィラメントの表面は最適の効果をj得るためにはぬれなくてはならない。フィラメントを表面サイズ剤、すなわち定着剤で処理するとき、サイズ剤が介在するため、ポリマーは繊維またはフィラメントの表面と直接に接触しないであろう。しかしながら、繊維とサイズ剤との間およびサイズ剤とポリマーとの間にすぐれた接着が達成されるかぎり、本発明の製品は高い曲げ弾性率を有し、そしてサイズ剤は、一般に、得られる性質を高めるであろう。

上記した方法において用いられる熱可塑性ポリマーは、溶融物が $30\text{Ns}/\text{m}^2$ より小、好ましくは $10\text{Ns}/\text{m}^2$ より小の粘度をもつかぎり、溶融して凝集性の塊を形成するいかなるポリマーであることもできる。強化された組成物において許容する物理的性質を達成するためには、溶融粘度は $1\text{Ns}/\text{m}^2$ を越えることが好ましい。示したように、要求された溶融粘度の範囲のポリマーの選択は、主としてポリマーの分子量に従う。適当なポリマーの例は、熱可塑性ポリエステル、ポリアミド、ポリスルホン、ポリオキシメチレン、ポリブロビレン、ポリアリーレンサルファイド、ポリフエニレンオキシド/ポリスチレンブレンド、ポリエーテルエーテルケトンおよびポリエーテルケトンである。種々の他の熱可塑性ポリマーを本発明の方法に使用できるが、ポリエチレンのようなポリマーはこのような高い強度の組成物を与えないであろう。

ロービングの繊維を含浸する方法において、適切なぬれを生成するために適当な熔融粘度のポリマーを使用することに加えて、ロービング中への熔融物の浸透を最大にすることが必要である。これは、ロービングを個々の構成繊維に、たとえば、ロービングが熔融ポリマー中へ入る前にロービングへ静電荷を加えるか、あるいは好ましくはロービングが熔融ポリマー中に存在する間ロービングを広げて構成フィラメントに分離することによって、できるかぎり分離することによってなすことができる。これはロービングを張力下に少なくとも1つ、好ましくはいくつかの、スプレダー表面の上に通すことによって便利に達成される。分離され、ポリマーで含浸された繊維に、たとえば、含浸されたロービングを熔融物からダイを通して引くことによって前記の分離された繊維を固めることによって、それ以上の仕事を加えると、ぬれはさらに増大する。このダイは含浸ロービングに望むプロフィールを有することができ、あるいはポリマーがまだ流動性である間含浸ロービングを追加のサイジングダイに通過させることができる。驚ろくべきことには、このダイを冷却して満足すべきサイジングおよびダイの滑らかな通過を達成すると、有利である。含浸ロービングが浴から平らなシートの形で出るとき、このシートを一对のローラーの間に通すことによって、それ以上の仕事を加えることができる。

ロービングを含浸浴に通して引つ張ることができる速度は、個々の繊維は適切にぬれるべきであるという要求条件に依存する。これは、大きい程度に、熔融ポリマーの浴を経る通路の長さ、とくにロービングが浴中で受ける機械的広げ作用の程度に依存するであろう。本発明の方法において達成できる速度は、熱硬化性物質の引出成形法において達成できる速度に匹敵する。なぜなら、引出成形法は含浸工程後に必要な化学反応を完成するために要する時間によって制限を受けるからである。

好ましい実施態様において、ロービングを分離するためにロービングをその上で引くスプレダー表面は、ロービングの含浸に使用すべき特定のポリマーの融点以上の温度にスプレダー表面を加熱するための外部の熱入力に有する。この手段により、スプレダーの表面の局所区域のポリマーの溶

融粘度は、含浸浴の大部分におけるポリマーよりもかなり低い値に維持されうる。この方法の利点は、ポリマーの非常に小さい比率を比較的高い温度に上昇し、これによつて浴中のポリマーの主要比率が分解する危険を最小にして、低い含浸粘度を得ることができるということにある。その結果、浴中のポリマー供給物は連続的に補充されるため、所定の処理期間中、あるポリマーはほとんど制限されない期間にわたつて浴中に残留することがあるという事実から生ずる問題が大きく軽減される。こうして、処理期間の開始時に存在するポリマーのあるものは処理期間の終了時になお存在することがある。浴中のこの長い滞留時間にかかわらず、このようなポリマーは、浴中のポリマーの全体が浴を通じて低粘度を得るために高温に暴露される場合よりも、きびしさに劣る熱履歴を受けるであろう。

局所加熱法のそれ以上の利点は、熱安定性に劣るポリマーを使用できるということである。さらに、低い全熱履歴から生ずる低い劣化は低い粘度の熔融物の生成に高い温度を局所的に使用可能とするので、分子量の高いポリマーを使用できる。

含浸浴へのポリマーの供給物は、外部加熱要素により、あるいは内部に配置された加熱されたスプレダー表面により、浴中で熔融されるポリマー粉末の形であることができ、あるいは別法として浴に熔融ポリマーを、たとえば普通のスクリュウ押出機で供給することができる。浴が加熱されたスプレダー表面を備えるとき、押出機から送られるポリマー熔融物はできるだけ低い温度にして熱分解を最小にすべきである。熔融された供給物の使用は、開始が容易であり、温度制御にすぐれ、そしてとくに非常に薄い構造物を製造するとき種種の処理問題を生ずる未熔融のポリマー塊が回避される、という利点を有する。

含浸された繊維生成物は、生成物を固める手段、たとえばサイジングダイを通して引くことができる。このダイの温度は、この方法に有為の効果を有することがわかった。熱いダイを使用してダイ中の摩擦を最小にしかつ固化を促進すべきであることが予測されるであろうが、使用するポリマーの融点以上の温度に保持されたダイは、生成物がダイを通して引かれるとき、並はずれた粘着スリップの挙動を生ずることがわかった。冷却さ

れたダイを使用すること、そしてダイに入る引出成形された部分の表面温度がポリマーの軟化温度よりも20℃より高くない温度にあることを確保することが好ましいことを発見した。「軟化温度」とは、ポリマーを焼結できる最低温度を意味する。これは含浸浴とダイとの間の通路においてレースに空気を吹付けることにより、および/またはダイを含浸浴から隔置することにより、達成できる。引出成形された部分が熱し過ぎると、ポリマーは生成物がダイに入るとき絞り出される。これはダイへの入口に付着物を残し、この付着物は蓄積し、そして引出成形された部分がダイを通過するとき、その部分に筋をつけることがある。引出成形された部分はポリマーの軟化点より低い温度に冷却すべきではない。なぜなら、生成物をサイジングダイで成形することは困難であり過ぎるからである。

繊維強化生成物の寸法は、必要に応じて変えることができる。薄いシートは、繊維が連続した関係でバンドを形成するように、ある数のローピングをスプレダー表面の上に通すことによつて、前記ローピングの繊維を分離することによつて、製造することができる。繊維を固めるためにダイを使用したとき、構造物はサイジングダイの断面の形をとるであろう。これは任意の要求される厚さ、たとえば0.25mm~50mmの厚さまたはプロフィール、の物品を形成できる。固める手段が少なくとも1対の回転ローラーから形成されたニップからなるとき、0.05mm以下の厚さを有するシートを製造できる。

繊維強化構造物を製造するほかの方法において、使用する熱可塑性ポリマーが30Ns/cm²を有するに越える溶融粘度を有するときでさえ、満足すべきぬれを達成できることがわかった。

したがって、複数の連続フィラメントに張力を加えかつそれを整列させて連続フィラメントのバンドを形成し、このバンドを加熱されたスプレダー表面の上に、バンドとスプレダー表面との間にニップを形成するようにして通し、熱可塑性ポリマーの供給をニップにおいて維持することからなり、スプレダー表面の温度は、連続フィラメントがその上を引かれるとき、連続フィラメントをぬらすことができる粘度のポリマー溶融物を形成するのに十分に高いことを特徴とする、繊維強化組

成物の製造法が提供される。ニップの先端におけるポリマー溶融物は30Ns/cm²より小さい粘度をもつことが好ましいが、スプレダー表面へ供給すべきフィラメントへの高い逆張力は、ニップ区域におけるポリマーの含浸が好適であることを保証し、その結果30Ns/cm²より有意に高い粘度においてよく含浸されたバンドの製造を可能とする。こうして、この方法は熱可塑性ポリマーの引出成形法において使用できるポリマーの分子量を最大とする手段を提供する。

この方法の1つの実施態様において、連続フィラメントは、ロールまたはリールから一連のスプレダー表面、たとえばロッドの表面上へ引取ることによつて、最も適当に張力を加えられ、そして整列される。これにより、フィラメントの束はできるだけ速くに、かなりの張力下に個々のフィラメントに広げられることができる。これらのフィラメントは、加熱されたスプレダー表面の上を通るとき、案内されて連続フィラメントのバンドを形成する。スプレダー表面の形状およびフィラメントとスプレダー表面との接触角度は、バンドと加熱されたスプレダー表面との間にニップを形成するようなものである。熱可塑性ポリマーの粉末をニップへ供給し、そして加熱されたスプレダー表面は熱可塑性ポリマーを溶融するのに十分な温度に維持する。溶融物は、バンドが加熱されたスプレダー表面の上を通るとき、バンドの繊維を含浸させかつぬらす。

この方法は、少なくとも1つの追加の加熱されたスプレダー表面を準備し、この表面とともに少なくとも部分的に含浸された繊維のバンドで第2のニップを形成し、このニップによつてポリマーの追加の供給物を繊維のバンド中に含浸できるようにすることにより、変更することができる。部分的に含浸されたバンドのいずれかの表面を用いて、ニップの作用面を形成することもできる。

強化された構造物中のポリマーの量は、バンドに加える張力およびバンドが加熱スプレダー表面と接触する通路の長さによつて大きくコントロールされる。こうして、バンドが高い張力下にありかつスプレダー表面と実質的な面積で接触しており、その結果バンドがスプレダー表面に対して強く押しつけられるとき、強化構造物のポリマー含量は低い張力/短かい接触通路の条件下よりも少

ないであろう。

含浸を改良するかあるいは表面仕上げを改良するために使用する、加熱されたスプレダー表面および使用するとき引き続く加熱または冷却された表面は、好ましくは円筒形のバーまたはローラーの形である。たとえば、第1の含浸表面は自由に回転するローラーであることができ、このローラーはバンドによりバンドの速度で回転させられ、その結果溶融物による含浸またはサイジング前の繊維の摩耗を最小に減少するようにすることができる。第1ローラーが繊維の動く方向に繊維の速度までにおいて回転する（自由にあるいは駆動されて）とき、バンド上に解放された繊維が蓄積されるとき、それらの繊維は系を経て運ばれることが観察された。この自己清浄作用は、バンドを分割させる第1ローラーにおける繊維の蓄積を防ぐ上で、とくに有効である。バンドが多少の溶融ポリマーを取り上げた後、好ましくはバンドの他方の側面上に追加の溶融ポリマーが第2の自由に回転可能な加熱された表面により供給された後、繊維は摩耗を受ける傾向が非常に少なく、そして繊維のぬれを改良するための処理に付されることができる。こうして、ポリマー含有バンドは、バンドの移動方向と反対方向に駆動される少なくとも1つのローラーの上を通過させて、バンドへの局所的仕事の入力を増加しかつぬれを最大にすることができる。一般に、ぬれの程度およびこの方法の速度は、仕事の入力が存在する表面の数を増加することにより増加できる。

溶融ポリマーのパッチの使用を必要とする方法に比べて、繊維のバンドを使用してニップを形成する方法がすぐれているほかの点は、分解の危険を減少することにある。こうして、繊維のバンドとスプレダー表面との間のニップ中に存在するポリマーは比較的少量であるが、大量のポリマーを長期間高温に保持しなくてよい。ポリマーがニップへ供給される位置にスクレーパーブレードを設置して、処理の間の蓄積しかつ熱分解を受けることがある過剰のポリマーを除去することができる。

前述の方法の生成物を薄い強化されたシートとして必要とするとき、ニップにおける含浸により製造された生成物を、加熱または冷却された追加のローラーの上または間に通過することによって

さらに処理して、含浸を改良し、あるいはシートの表面仕上げを改良することができる。薄いシートは、その一方の側面が他方の側面よりも多いポリマーを含有するとき、カールする傾向がある。これは、ローラー系における最後のローラーに近接して調整可能な加熱されたスクレーパーを配置して、シートの表面上の過剰のポリマーを除去することによって、避けることができる。スクレーパーバーは、ポリマーの融点をちょうど越える温度であるべきである。たとえば、含浸ゾーンにおいて約380°Cの温度に到達するポリエーテルエーテルケトンの場合において、スクレーパーバーの温度は約350°Cであるべきである。

次いで含浸されたバンドは、最終製品の意図する形状および目的に依存して、さらに処理することができる。含浸されたバンド中の分離されたフィラメントは、たとえば、ダイに通して一緒に引いて、含浸されたバンドよりもかなり大きいプロファイルとすることができる。制限された量の成形をこのようなダイにおいて実施して、成形されたプロファイルを得ることができる。

前述の方法の含浸された生成物は、連続な生成物を必要とする成形加工法における継続使用のためロールに巻くか、あるいは継続する成形加工のための長さに細かく切ることができる。連続長さは、たとえば、熱軟化した生成物をフォーアーのまわりに巻くことにより、あるいは、たとえば、生成物のテープまたはストリップからマットを織製することにより、物品の製作に使用できる。含浸生成物は、整列された繊維が3mmから100mmまでの長さを有するペレットまたは粒体に細断することができる。これらは普通の成形法または押出法に使用できる。

ガラス繊維を使用するとき、本発明の生成物の繊維含量は生成物の少なくとも50重量%であつて、生成物の物理的性質を最高にすべきである。繊維含量の上限は、ロービングの個々の繊維をぬらすのに要するポリマーの量によって決定される。一般に、20重量%より少ないポリマーを用いてすぐれたぬれを達成することは困難であるが、きわめてすぐれた結果は本発明の方法に従い30重量%のポリマーを繊維強化組成物に混入することによって得ることができる。

バンドと加熱スプレダー表面とによって形成さ

れたニップにおいて連続ロービングのバンドを含浸する方法によつて形成された、本発明の生成物は、通常含浸系を材料のバンドまたはシートとして引つ張られるであろう。これにより、多くの用途に有用な中間体が得られる。薄いバンドまたはシート、すなわち0.5mmより小さくかつ0.05mmより大きい厚さのものはとくに有用でありかつ融通性がある。

テープはタビー織 (tabby) または朱子織 (satin) (これらの用語は織物分野で使用されており、そして百科辞典ブリタニカの "Weaving (織物)" の項に記載されている) を用いて織製した物品を形成するのにとくに有用である。朱子織は、この明細書の実施例に示すように、とくにすぐれた製品を与える。例外的に高い性能の織物は、本発明に従つて製造されかつ幅が厚さの少なくとも10倍であるテープを用いて得られる。1つの重要な用途は薄い強化されたシートとしてである。このシートは、強化されたシートのある数のプライから、各層の強化材を層の平面において選択された方向に配置させて、層のポリマーを融合させるのに十分な温度において層を圧縮することによつて、強化された物品を形成するために使用する。層は融合工程の間またはその後型内で成形できる平らなシートとして使用することができ、あるいは層は成形マンドレルに巻くかまたはその上で成形し、次いで融合工程後、マンドレルの形状を有する物品を得ることができる。

強化用フィラメントを成形マンドレル上に巻き、そしてフィラメントの層の間にポリマーフィルムの層を介在させ、引き続いてポリマーフィルムを融合することによつて、強化された成形品を製造することは、たとえば、英国特許第1485586号明細書に開示されているように、すでに知られている。本発明は、このような方法よりもすぐれている。主要な利点は、高いコストの予備形成したポリマーの使用の回避、バンドの張力によりポリマーの含量をコントロールすることができるので、種々の厚さのフィルムを用意することの回避、および本発明の方法の連続的性質から誘導される利点である。

本発明の引出成形品は、適当な寸法に細断して、ポリマー材料から成形した成形品を選択的に強化するとき、同様に適する。この方法におい

て、本発明による生成物から成る少なくとも1つの予備形成された要素を型内に配置して、仕上げた成形品の選択部分を強化し、そしてポリマー材料をその場の強化材のまわりに成形して造形品を形成する。

本発明は繊維の強化材を成形品中に配置させて、成形品が使用時に受ける応力に関して最大の効果を得ることができるばかりでなく、またこのような高い強度の物品を別の方法で製造するとき直面する加工の問題を克服する。とくに、この方法は、熔融粘度が100Ns/cm以上である普通の熱可塑性ポリマーを使用して高い生産性の射出成形法により、このような強化物品を製造するために用いることができる。

ある用途において、予備形成した要素を、それが可撓性である温度において使用し、その結果、たとえば加熱軟化された予備形成要素を型のインサートに巻きつけることによつて、それを型内にいつそう容易に配置できるようにすることは、有利であろう。

用いる成形法は、成形品を型内でポリマー材料から成形するいかなる方法であることもできる。ポリマー材料は、型に、射出成形法におけるように、熔融物として、あるいは、圧縮成形法におけるように、粉末として、導入する熱可塑性材料であることができる。「圧縮成形法」という語には、熔融せずにポリマー粉末を圧縮し、引き続いてこの「生の」成形品を型外で焼結する方法を包含する。型内で成形された熱可塑性ポリマー材料は、型内に、たとえば、熱または科学的活性化剤もしくは開始剤の作用下に、完全に重合するまで保持される、モノマーまたは部分的に重合した媒質を導入することによつて、誘導することもできる。

予備形成したインサートのまわりに形成されるポリマーは、予備形成インサートを含浸するために使用したポリマーと同一であるか、あるいはそれと少なくとも相溶性であることが好ましい。

前述の方法から得られた含浸生成物は、強化用繊維が少なくとも3mm、好ましくは少なくとも10mmの長さを有するベレットまたは粒体に細断すると、特別の実用性を見いだす。これらの生成物は、射出成形のような普通の成形加工法に使用することができ、そしてベレットの形において先行技術の生成物よりもすぐれる。なぜならば、ベレ

ット中の繊維の長さは、先行技術の生成物を使用するときよりも、非常に大きい程度に保持されるからである。このより大きい繊維長さの保持は、前述の方法の使用から生ずるポリマーによるすぐれたぬれのおかげで、本発明の生成物中の個々の強化用フィラメントへ付与される保護が大きい結果であると信じられる。

本発明のこの面は、とくに重要である。なぜなら、これは強化された物品を融通性のある作業、たとえば、射出成形において形成させることができ、射出成形はスクリュウ押出法を用いて供給材料を溶融しかつ均一にし、繊維長さは驚ろくほどに高度に保持され、結局物理的性質が向上するからである。こうして、本発明の生成物は、スクリュウ押出しを用いる成形加工法から成形品を得ることを可能とし、この成形品は長さが少なくとも3mmの繊維を少なくとも50重量%、好ましくは少なくとも70重量%含有する。これは商業的に入手できる強化された製品から普通に得られるよりもかなり長い、短い長さ、すなわち2~100mmの本発明の強化生成物を溶融しかつ均質にすることによって、成形品を形成する別の方法は、カレンダー加工による。たとえば、シート製品はこの方法で製造できる。

射出成形に適する生成物は、直接使用するか、あるいは他の熱可塑性生成物のペレットと配合することができる。これらの他の生成物は、分子量が高い以外同じポリマーであることができ、あるいは異なるポリマーの存在が組成物の性質の全体のバランスに悪影響を及ぼさないかぎり、異なるポリマーであることができる。他の生成物は充填されないポリマーであることができ、あるいは粒状または繊維状の充填材を含有できる。常法で製造された強化成形用粉末、すなわち長さが約0.25mmまでの強化用繊維を含む成形用粉末、を含有する材料とのブレンドは、とくに適する。なぜなら、短い強化用繊維が本発明の生成物から存在する長い繊維ほど効果的に寄与しないが、ブレンドの全体の強化用繊維の含量を高く保持できるからである。

連続引出成形物の細断された形態は、同時係属英国特許出願第8101822号に記載させる供給原料としてまた非常に有用である。前記英国特許出願の方法において、繊維強化成形品は、少なくとも

5mmの長さの繊維の担体として硬化可能な流体を含む組成物を、ダイに通し、これによつて、押出物がダイを去るとき、繊維を緩和させて押出物を膨張して、繊維が不規則に分散している解放繊維構造物を形成し、そして担体が流動状態にある間、製造された多孔質構造物を圧縮して成形品にすることによつて、製造される。

「硬化可能な」という語は、流体をそれが繊維を押出しのとき生ずる不規則な配向で保持するような形態に「固化」できることを意味する。こうして、たとえば、硬化可能な流体は、溶融状態で押出し、次いでそれが凍結するまで冷却することによつて固化する溶融した熱可塑性材料であることができる。

好ましくは、膨張した押出物は、多孔質押出物を成形品に圧縮する手段を有する型チャンバー中へ、直接押出し、そして押出し物を圧縮して成形品にした跡、押出物は固化させるか、あるいは固化する。

この方法で形成した押出し物は不規則に分散した繊維を含有するもので、成形品中の繊維の配向そのものは圧縮の結果生じうるものである。

この方法は高い繊維の配合量、すなわち30容量%の繊維において使用できる。繊維の破断はほとんど起こらないので、製品のすべての方向において測定して、例外的に高い強度を有する成形品を得ることができる。

本発明の引出成形された生成物を少なくとも5mm、好ましくは10mmの長さに細断することによつて得られたペレットは、好ましい。上限は、生成物を溶融する押出機へ供給する材料において直面する問題の程度によつて決定される。少なくとも50mmまでの長さをを用いることができるが、長い長さでは破断する繊維の量が増加するので、長い繊維長さの利点は、部分的にそこなわれる。

ロービングの適切なぬれを達成するために、比較的低い分子量のポリマー、たとえば、30Ns/ μ 以下、好ましくは10Ns/ μ 以下の溶融粘度のポリマーを使用することが必要であり、そしてこのような生成物がこのような高いレベルの物理的性質をもつことは驚ろくべきことであるが、本発明は組成物中のポリマーの分子量を既知の方法により増加する継続する処理工程排除しない。このような技術は、縮合ポリマーの場合における固相

重合、橋かけ剤の使用または照射技術を含む。橋かけ剤を使用して分子量を増加する場合において、これらを組成物中に均質に混合することが必要である。これは、それらが含浸の間すでに存在する場合にのみ実施可能であるが、このような場合において、ぬらす工程の完了前に活性化されないように注意しなくてはならない。

次の実施例を参照して、本発明及び関連発明をさらに説明する。

実施例 1

テレフタル酸の20重量%がイソフタル酸で置換されており、そして表1に記載する固有粘度値を有する、ポリエチレンテレフタレートのコポリマーを使用して、ほぼ290℃の温度の浴中でポリマー溶解物を調製した。16000本の個々のフィラメントを含有するガラスのロービングを、溶解したポリマー中を通して、浴中に配置された1つのスプレダーの上を、浴中の30秒の滞留時間を与える30 cm/分の速度で、引いた。含浸されたロービングを浴の壁中の直径3 mmのダイを通して引き、次いで冷却した。

溶解物の粘度とポリマー供給原料および強化された組成物中の固有粘度を、測定した。繊維のぬれの程度とボイド含量を、含浸された生成物の完全にぬれた長さの重量を、未知のぬれの程度の生成物の同じ長さと比較することによって評価した。完全にぬれた対照材料は、完全に透明な生成物が得られるように、低い粘度の溶解物を非常に遅い速度で引出成形することによって得る。こうして完全にぬれた標準を、透明でありかつぬれに好適なパラメーターを最適にする条件下で製造し*

表 2

熔融温度 (℃)	熔融粘度 (Ns/m ²)	繊維のぬれの程度(%)			破断時の力(N)		
		引つ張り速度(cm/min)					
		21	36	60	21	36	60
255	18	98	84	62	102	70	40
275	10	100	100	90	121	114	70
290	6	100	100	92	139	127	94
310*	3	98	98	92	155	140	94

* この温度において過度の破壊が起こった。

実施例 3

280℃において6Ns/m²の溶解粘度を有する

*た、試料であるとする。表に記載したぬれの程度の値は、次の関係式から導びく：

$$\text{ぬれの程度} = \frac{M_2 - M_1}{M_0 - M_1} \times 100\%$$

ここでM₀は透明な試料の単位長さ当りの質量であり、M₁はガラスの単位長さ当りの質量であり、そしてM₂は評価すべき試料の単位長さ当りの質量である。ボイド含量は、ぬれの百分率を100%から減ずることによって得る。

生成物の強さは、64mmのスペンを横切つて配置した3mmのロッドの試料を曲げて破壊するのに要する力を測定することによって評価した。

得られた結果を表1に記載する。

表 1

固有粘度(dl/g)		引出成形時の粘度 (Ns/m ²)	繊維のぬれの程度 (%)	破断時の力 (N)
供給原料	引出成形後			
0.18	0.15	0.2	100	129
0.4	0.35	1.8	100	158
0.43	0.38	3.0	100	151
0.45	0.4	6	96	143
0.49	0.44	15	86	154
0.60	0.5	30	70	122

実施例 2

0.45dl/gの固有粘度を有する実施例1において使用したポリマーを、ある範囲の溶解物温度および引ひ張り通過速度にわたって評価した。得られた結果を、下記の表2に記載する。

PETホモポリマーを、実施例1に記載するように、直径 $17\mu m$ のフィラメントから構成されたガラス繊維を $280^{\circ}C$ で使用して、単スプレダー棒および $30cm$ /分の線速度を用いて、引出成形して、直径は $3mm$ の引出成形棒を得た。生成物のガラス含量は、浴へ供給するロービング中のストランドの数を減らすことによって変えた。曲げ弾性率および破壊時の力を、 $64mm$ のスパンを用いてガラス含量の関数として決定した。

表 3

重量%ガラス		曲げ弾性率 (GN/m ²)	破壊時の力 (N)
計算による	灰分による		
62	63	42(3)	217(19)
56		37(2)	201(36)
52		38(3)	204(16)
47		27(5)	191(24)
43		17(4)	112(25)
37	36	12(1)	92(25)

(各場所において5回の測定、カッコの数字は標準偏差を示す)

これらの結果は、区域50~65重量%のガラスにおける弾性率および強度の近似プラッターを示す。

実施例 4

普通の等級のポリプロピレンは、 $100Ns/m^2$ を超える低い剪断速度における粘度を有し、そして引出成形により好適に加工されない。たとえば、“Propathene” HF11、すなわちポリプロピレンホモポリマーの熔融粘度は、低い剪断速度において $280^{\circ}C$ で約 $3000Ns/m^2$ または、 $230^{\circ}C$ で約 $10000Ns/m^2$ である。引出成形に適当なポリマーを作るために、“Propathene” HF11を0.1%のステアリン酸カルシウム、0.1%の“Irganox” 1010および0.5%の“Luperco” 101XL(“Luperco” 101XLは炭酸カルシウムとともに分散した有機過酸化化物である)と配合して、分解が起こるように

した。この配合物を、 $30cm$ /分で単スプレダーを使用して $230^{\circ}C$ および $290^{\circ}C$ の温度において引出成形した。 $230^{\circ}C$ (熔融粘度 $30Ns/m^2$)において、ぬれは劣っていた。 $290^{\circ}C$ (熔融粘度 $17Ns/m^2$)において、ぬれは適度であった。

実施例 5

相対粘度が0.3である“Victrex”ポリエーテルスルホンの試料を、実施例3において使用したガラス繊維とともに $405^{\circ}C$ 、 $21cm$ /分において単スプレダーバーを用いて引出成形形して($30Ns/m^2$ の熔融粘度)適度にぬれた押出物を得た。これにより低い温度において、粘度が高いとき、試料はぬれに劣っていた。

実施例 6

ロービングのぬれは、スプレダーバーの数により明りように影響を受け、そして同じ作業条件のもとで、線速度の増加はスプレダーの数の増加により任意のぬれの程度について実施できる。

実施例3において使用するガラス繊維を、 $280^{\circ}C$ でPETホモポリマーを使用し、単スプレダーおよび $20cm$ /分の速度を用いて引出成形して、完全にぬれた生成物(透明)を得た。これらの条件下の浴中の滞留時間は、約30秒であった。3つのスプレダーを使用すると、直線速度を $120cm$ /分に増加して透明なよくぬれた引出成形物を得ることができた。これらの条件下の滞留時間は、約10秒であった。

実施例 7

ある数のポリマーを実施例1の一般手順に従い使用して、16000本のフィラメントを含有するガラスロービングから引出成形部分を製造した。ロービングは熔融ポリマーを通して1つのスプレダーバーの上を通して $15cm$ /分の速度で引いて、各場合約65重量%のガラスを含有する生成物を得た。使用したポリマー、用いた熔融温度、それらの粘度における熔融粘度および得られた性質を表4に詳しく記載する。

表 4

ポリマーの種類	加工条件		物理的性質		
	溶融物温度 (°C)	溶融粘度 (Ns/m ²)	曲げ弾性率 (GN/m ²)	曲げ強さ (MN/m ²)	層間剪断強さ (MN/m ²)
ポリ(エチレンテレフタレート)	290	6	31	550	42
ナイロン	320*	30	28	600	—
ポリ(メチルメタクリレート)	250	8	30	550	—
ポリプロピレン	260	5	30	350	10
ポリエーテルエーテルケトン	400	20	30	650	45
ポリエーテルスルホン	350	8	30	500	—
ポリフェニレンサルファイド	320	5	40	750	23

*=多少の分解が起こる

ポリエチレンテレフタレートの場合において、引く速度を約15cm/分以上に増加して、物理的性質へのボイド含量の影響を検査した。下記の表5に、製造した直径3mmのロッドについて測定した性質を記録する。これらが示すように、約5%より少ないノイド含量は、すぐれた性質を与える。

表 5

ボイド含量 (%)	曲げ弾性率 (GN/m ²)	曲げ強さ (MN/m ²)	層間剪断強さ (MN/m ²)	曲げ弾性率計算した値の百分率として
0.2	31	550	42	91
5	31	570	42	91
6	28	550	41	90
10	24	480	32	82
13	23	440	36	74
15	20	330	29	71

実施例 8

炭素繊維で強化されたポリエーテルケトンの試料を、6000本の個々のフィラメントを含有する炭素繊維のテープを溶融したポリエーテルケトンの浴中を通して400°Cの温度および25cm/分の速度で引くことによつて製造した。80GM/M²の曲げ弾性率、1200MN/m²の破断応力および70MN/m²の層間剪断応力を有する生成物が得られた。

実施例 9

この実施例は、引出成形物の機械的性質が繊維の体積分率および樹脂の種類とともにどのように

15 変わるかを明らかにする。試料を固定した体積濃度で比較した。ポリプロピレンに基づく複合体の低い曲げ強さは、剛性に劣る樹脂の圧縮モードにおいて破壊する傾向に反映する。ポリプロピレン樹脂は約1GN/m²のモジュラスを有するが、ポリエチレンテレフタレートは約2GN/m²のモジュラスを有する。引出成形物は、実施例1の一般手順に従い、好ましい粘度レベル、約3Ns/m²の樹脂を用いて製造した。

表 6

樹脂	体積分率 ガラス (%)	曲げ弾性率 (GN/m ²)	曲げ強さ (MN/m ²)	層間剪断強さ (MN/m ²)
PET	40	21	630	26
	50	31	690	
	60	38	800	
ポリプロピレン	40	26	340	10
	50	33	340	
	60	38	310	

35 この実施例が示すように、高い圧縮強さを必要とする用途に、高いモジュラスの樹脂が明らかにすぐれる。

実施例 10

40 PET中の64重量%のガラスの試料を引出成形して、幅6mm×厚さ1.4mmのテープを形成した。このテープを再溶融し、直径45mmのフォーマー上に張力下に巻き、フォーマー上で固め、次いで放冷した。冷却後、フォーマーを抜き取つてフィラメントの巻物の管を得た。4mmまでの変化する厚

23

さの管を、このようにして巻いて形成した。

実施例 11

64重量%のガラスを含有するPETに基づく直径3mmの一軸方向に配向した引出成形した試料を、再熔融し、そして繊維がらせん形になるように、撚った。これらの撚ったロッドを曲げ試験し、そして剛性破壊力および破損までの合計仕事を測定した。破損の合計仕事は、破損までの力変形曲線の下面積として決定し、そして便宜上、ここで撚っていない対照試料の下面積の関数として表わす。

表 7

撚りの角度	曲げ弾性率 (GN/m ²)	破断力 (N)	比較、破損 までの合計 の仕事
0° 対照	36	135	1
11°	33	118	1.3
23°	24	85	1.6

11°において、剛性および破壊力のわずかに10%の減少が存在し、一方破損までの合計仕事は30%増加して、性質のバランスを改良することが認められる。23°において、剛性および強さの両方は約60%減少し、そして破損の仕事は60%増加するだけである。これにより、最適な撚りは11°程度であることが示される。

熱可塑性材料の引出成形物は、後成形を容易に行うことができるため、このエネルギー吸収機構の利点が得られるので、熱硬化性引出成形物よりも適当である。

実施例 12

PET中に50容量%のガラス繊維を含有する直径3mmの引出成形物を、280°Cで熔融し、次いで一緒に編組した。この編組した生成物は、一軸方向に整列した材料よりも剛性に劣るが、衝撃破壊の試験において、より多くのエネルギーを吸収した。

実施例 13

PET中に50容量% (64重量%) のガラス繊維を含む材料から形成した、ほぼ1.4mmの厚さ、6mmの幅の平らなテープを、解放タビー織 (opentabby weave) で一緒に織った。その織物の4層を一緒に積み重ね、280°Cで圧縮成形して3mmの厚さのシートにした。このシートは、次の

24

性質を有した：

曲げ弾性率 (最大)*15GN/m²

衝撃エネルギー……初期7J

……破損25J

- 5 *多少低い値は、繊維の自然の配向に対して45°の角度において期待されるであろう。

実施例 14

種々の引出成形物の試料を普通の射出成形物の型内に配置し、そして相溶性ポリマーをそれらのまわりに成形した。成形物は、増大した剛性および強さを有した。

- 10 熱可塑性引出成形物は、強化材のまわりに成形すべきポリマーと完全に相溶しうるポリマーを用いて製作できるので、この方法で成形品を強化するためにことに適する。

実施例 15

PET中に65重量%のガラス繊維を含む材料を1cmの長さに細断し、そしてPET中に30重量%の短かいガラス繊維を含有する常法で配合された材料で、50/50基準で希釈した。この混合物を、標準の技術を用いて射出成形して、ASTMバーを製造し、そしてPET中に50重量%のガラス繊維を含有する常法で配合した材料と、性質を比較した。

表 8

	引出成形材料を含有するブレンド	通常の配合物
曲げ弾性率	16.1	14.4
衝撃エネルギー	270J/m	120J/m
ノッチダイソッド試験ガラス含量(重量%)	47%	45%

- 35 成形品の灰化部分を検査すると、長繊維の大部分は成形作業を通じて保持されることが明らかにされた。この予期されない性質は、細断された引出成形された材料中の低いボイド含量または繊維のポリマーによる高度のぬれから生ずるものと信じられる。

40 実施例 16

60重量%のガラス繊維を含有するPETおよび60重量%の炭素繊維を含有するPEEKを含む引出成形した種々の試料を、1cmの長さに切り、そして英国特許出願第8101822号に記載されている方

法に従い、成形した。前記英国出願の方法において、膨張した強化材料を短い長さ、好ましくは長さゼロのダイに通す押出しにより製造し、引き続いて圧縮成形して、60重量%の長い繊維を含有する三次元の成形品を製造する。

引出成形された材料は、得られた高いレベルのぬれが繊維を効果的に保護し、そして繊維の破断を生ずる繊維間の摩擦を減少するので、この応用にことに適する。

実施例 17

実施例 1 の手順に従い、280°Cで3Ns/ m^2 の熔融粘度を有するPETを使用し、ほぼ厚さ1.4mm×*

*幅6mmの冷却されたサイジングダイで約0.2m/分の線速度で形成されたテープを製造した。

すべての商用ガラス繊維が、熱可塑性物質を用いる引出成形に理想的であるというわけではない。最も重要な差は、使用するサイズ系にある。いくつかの商業的に入手できる等級を、結晶化度の効果の研究と一緒に比較した。製造されたとき、引出成形物は非結晶質であつたが、それらは150°Cに加熱することによって容易に結晶化した。次の表において、異なるガラスのすべての試料を、64重量%のガラス繊維の同じ重量分率で比較する。

表 9

ガラス繊維	23°Cにおける曲げ時の性質					
	非結晶形樹脂			結晶形樹脂		
	モジュラス (GN/ m^2)	強さ (MN/ m^2)	ILSS (MN/ m^2)	モジュラス (GN/ m^2)	強さ (MN/ m^2)	ILSS (MN/ m^2)
A	25	520	33	32	510	24
B	31	690	26			
C	21	300	17	29	310	14
D	30	771	41	35	733	17
E	28	420	40	34	523	36
F	27	533	38	30	520	30

高い剛性を与える結晶形は多くの用途に好ましいが、層間の剪断応力 (ILSS) の高い値、好ましくは20MN/ m^2 より大きい値を保持することが重要である。

実施例 18

高性能の複合材料は、高温における使用を可能とするためにしばしば必要とされる。PET中に実施例17において使用したガラスEの64重量%を含む材料を使用すると、結晶質の引出成形材料について高温において次の性質が測定された。

表 10

温度 (°C)	曲げ特性		
	弾性率 (GN/ m^2)	強度 (MN/ m^2)	ILSS (MN/ m^2)
23	34	523	36
50	27	433	30
70	27	411	32

温度 (°C)	曲げ特性		
	弾性率 (GN/ m^2)	強度 (MN/ m^2)	ILSS (MN/ m^2)
100	26	348	27
150	24	189	24
200	23	180	19

実施例 19

熱水は、複合材料がその性質の保持を要求される攻撃的環境である。実施例17において使用したガラス繊維Eの64重量%に基づく試料をPETとともに引出成形し、そして95°Cの水浴中に変化する時間浸漬した。試料は非結晶質および結晶質の両方を試験した。性質は時間とともに劣化し、層間剪断強さ (ILSS) は最も敏感な性質であつた。

27

表 11

浸漬時間 (時)	ILSS(MN/㎡)	
	非結晶質	結晶質
0	40	34
0.75	39	30
4	35	31
24	24	28
48	32	
70	25	22
94	19	22
112	22	

いくつかの他のガラス系において、層間剪断強さは、4時間の暴露後10MN/㎡より小に劣化した。

実施例 20

耐疲れ性は、複合材料の使用性質のうちの重要なファクターである。よくぬれた引出成形物の試料を、PET中に実施例17において使用したガラス繊維Eの64重量%を含む材料に基づいて製造した。ある試料を曲げ試験して、23°において応力/歪の関係を研究した。

表 12

応力(MN/㎡)	歪(%)	応力/歪(GN/㎡)
150	0.48	31
228	0.74	31
300	0.96	31
377	1.24	30
464	1.60	29
532	1.96	27
584	2.30破損	25

試料は1%の歪において直線の弾性限界を有した。

試料は、3点の曲げにおいて70mmのスパンを用いて1サイクル/2秒の速度で、曲げた。サイクル数を、誘発すべき有意の損傷(引出成形物の白化により判断した)について記録した。

28

表 13

疲れ試験、歪(%)破損までのサイクル数	
0.86	>1100000
1.03	50000
1.20	22
1.37	14
1.54	8
1.70	1

試料に0.1%の歪において歪を加え、そして試料の性質を異なる履歴後評価した。

表 14

サイクル数	曲げ特性		
	モジュラス (GN/㎡)	強さ (MN/㎡)	ILSS (MN/㎡)
0	30	530	38
174000	29	470	38
600000	28	460	33
773000	30	500	36
標準偏差	3	40	3

圧縮および引張の両方における疲れ履歴の間張力下にあつた表面を有する試料を評価する試験を含めた。これらの2つのモードにおいて差は、観察されなかつた。

引出成形物の性質は、この疲れ履歴によつて影響を受けなかつた。

実施例 21

ほぼ1.4mmの厚さ×6mmの幅のテープの試料を、PET中に実施例17において使用したガラス繊維を含む材料に基づいて製造した。ガラス含量を変え、そしてすべての場合において、引出成形物は透明であつた。

表 15

ガラスの重量%	曲げ特性		
	モジュラス (GN/m ²)	強さ (MN/m ²)	ILSS (MN/m ²)
46	17	250	33
64	30	770	41
73	35	950	40
78	40	1040	44

実施例 22

高い線速度は、経済的生産に高度に望ましい。
PET中に実施例17において使用したガラス繊維Dの69重量%を含有する引出成形物を、5つのスプレダーバーを含有する溶融浴を通して引出成形物を引くことによつて形成した。よくぬれた引出成形物が次の速度において得られ、そしてそれらの性質を曲げにおいて測定した。

表 16

直線速度 (m/分)	モジュラス (GN/m ²)	強さ (MN/m ²)	ILSS (MN/m ²)
0.48	30	640	41
0.78	29	670	40
2.76	31	640	—

表 17

280℃の樹脂の溶融粘度 (Ns/m ²)	ガラス含量 (重量%)	非結晶質			結晶質		
		モジュラス (GN/m ²)	強さ (MN/m ²)	ILSS (MN/m ²)	モジュラス (GN/m ²)	強さ (MN/m ²)	ILSS (MN/m ²)
0.01	73	37	670	21	21	180	—
0.1	75	36	690	—	22	350	—
3	64	28	550	41	29	550	31
20*	69	27	780	—	—	—	—
40	含浸不能						

* めれに劣る

非常に低い粘度の試料は、非結晶質の状態で有用な性質を与えたが、結晶化すると、性質は劣化した。

高い粘度において、ガラスはめれに劣った（それゆえ低い樹脂濃度を与えた）。

実施例 24

*実施例 23

PET中に実施例17において使用したガラス繊維Eを含む材料から、280℃において単一のスプレダーを用いて、引出成形物を製作した。樹脂の粘度を変えた。非常に低い粘度の樹脂を用いると、引出成形物を6mmの幅×1.4mmの厚さに圧縮する成形階段において、多少の樹脂が引出成形物から絞り出された。線速度は、0.2m/分に固定した。引出成形物は、非結晶質および結晶質の両方の形態において、曲げ試験した。結晶形態は、試料を短時間150℃に加熱することによつて得た。

実施例17において使用したガラス繊維Eのテープを、単一のスプレダーの上で引出成形して(280℃において3Ns/m²の溶融粘度をもつPET中で)よくぬれた、6mmの幅であるが、異なる量のガラスを混入することにより、厚さを異ならせた、テープを得た。試験した試料は、非結晶質で

あつた。

表 18

厚さ	ガラス含量	曲げ特性		
		モジュラス (GN/m ²)	強さ (MN/m ²)	ILSS (MN/m ²)
1.4mm	64	28	550	41
2.8mm	61	27	520	39
4.3mm	68	33	570	31

実施例 25

直径が異なるガラス繊維を、PETと一緒に引出成形した。非結晶質で試験した試料は、次の性質を有した。

表 19

繊維の直径	ガラス含量	曲げ特性		
		モジュラス (GN/m ²)	強さ (MN/m ²)	ILSS (MN/m ²)
12μm	71	31	655	30
17μm	71	33	609	32
17μm	65	31	—	—
24μm	62	26	472	24

実施例 26

350℃で8Ns/m²の熔融粘度を有するポリエーテルスルホンを用いて、実施例17において使用したガラス繊維Eを、単一のスプレダー系を使用し、0.2m/分の線速度において、含浸した。次の性質が得られた。

表 20

ガラス繊維の重量%	曲げ特性		
	モジュラス (GN/m ²)	強さ (MN/m ²)	ILSS (MN/m ²)
59	28	460	35
68	33	560	30

実施例 27

380℃で30Ns/m²の熔融粘度を有するPEEKを使用して、炭素繊維を単一スプレダーの引出成形装置において0.2m/分で含浸した。60重量%の炭素繊維を含有する直径3mmのロッドを、形成した。

実施例 28

普通のガラス充填PET(固有粘度0.75のPETと押出配合することにより製造した、短繊維配合材料)からブレンドをつくり、そして10mmの引出成形物に細断した(実施例3に従って製造した)。これらのブレンドを射出成形して、厚さ1.5×幅10mmの長方形の側面のゲートから充填して、直径114mm、厚さ3mmのディスクを形成した。これらの試料は計装落錘衝撃試験において衝撃に暴露し、そして破損エネルギーを記録した。

表 21

試験	短かい繊維の重量%	長い繊維の重量%	繊維の重量%	破損エネルギーJ	標準偏差
1	30	—	30	4.8	(0.6)
2	45	—	45	5.3	(0.6)
3	22.5	15	37.5	7.3	(0.6)
4	15	30	45	8.7	(0.4)
5	7.5	45	52.5	8.8	(0.4)
6	—	60	60	8.7	(1.0)

すべての試料は、同様な容易さで型に充填された。なぜなら、引出成形物を製造するために使用したポリマーは短繊維の配合物の製造に使用したポリマーよりも低い分子量であり、そしてこの低分子量のポリマーは長繊維による流れの抵抗の増大を相殺したからである。

結果は、もろさに寄与することが通常期待されるポリマーの低分子量にかかわらず、長繊維充填材料の破損エネルギーの増大を明りように示す。ことに、試験No.2およびNo.4および繊維の同一の合計重量%を比較すべきである。

さらに、短繊維の成形物は衝撃を受けたとき裂けて、鋭いプラスチック片を飛びちらせるが、重量分率の半分より大が長繊維であるとき、成形物は安全な方法で破壊し、すべての破壊片は主要部分へ結合して残ったことが、認められた。

試験後成形物を灰化すると、長いガラス繊維の多くはそのもとの長さの大部分を保持したことが明らかにされた。成形物中のもとの長さの繊維の50重量%よりかなり多くは、3mmより大きい長さであつた。

試料をまた曲げ弾性率、異方性比、アイゾッド衝撃強さ、および成形物中のポリマーの固有粘度

(IV) について評価した。下表の値は、短かい繊維 * れたノッチ付衝撃強さを示す。
 維の生成物に関して、減少した異方性およびすぐ*

表 22

試験	バーの曲 げ弾性率 (GN/m)	ディスクの曲 げ弾性率(GN/m)		異方性比	アイゾット衝撃		IV
		0°	90°		ノッチ付 (Jm ⁻¹)	ノッチなし (Jm ⁻¹)	
1	10.3	9.7	6.3	1.54	70	414	0.53
2	16.5	14.4	8.9	1.62	90	590	0.524
3	11.4	10.7	7.3	1.47	117	432	0.46
4	14.1	10.9	8.2	1.33	172	326	0.4
5	15.1	10.3	7.7	1.34	195	312	0.34
6	15.4	10.8	8.7	1.24	177	219	0.28

実施例 29

各々が6000本の個々のフィラメントを含有する連続炭素繊維（コートランド社から供給され、XASと表示される炭素繊維）の14のテープを、25cm/分の速度で一系列の静止ガイドバーの上を引いて、約100ポンド（45.4kg）の強力を有する約50mmの幅のバンドを形成した。繊維を案内して隣接関係にしたとき、それらを直径12.5mmの単一の固定した加熱された円筒形バーの上において引いた。このバーの温度を約380℃に維持した。この温度で20Ns/m²の熔融粘度をもつポリエーテルエーテルケトンの粉末を、炭素繊維のバンドと固定ローラーとの間に形成されたニップへ供給した。粉末は急速に熔融してニップ中に熔融物のボールを形成し、この熔融物はローラーの上を通る繊維のバンドを含浸した。この構造物を、それ以上のポリマーを加えないで、5つの追加の加熱されたバーの上と下に通した。58容量%の炭素繊維を含有しかつ厚さが0.125mmである、炭素繊維強化シートを製造した。この生成物は、次の性質を有することがわかった。

曲げ弾性率 130GN/m²
 曲げ強さ 1400MN/m²
 層間剪断強さ 90MN/m²

実施例 30

実施例29の手順に従い、360℃において3Ns/m²の熔融粘度を有するポリエーテルスルホンを使用して、40容量%の炭素繊維を含有する強化された生成物を製造した。ローラーの温度は、約360℃に維持した。この生成物は、80GN/m²の曲げ

15 弾性率および700MN/m²の曲げ強さを有した。

実施例 31

実施例29の手順に従い、360℃で800Ns/m²の粘度を有する商業的に入手できるポリエーテルスルホンPES 200P（インペリアル、ケミカル、インダストリーズPLSから入手できる）を用いた。ローラー温度は約360℃に維持し、そして44容量%の炭素繊維を含有する生成物が製造された。生成物は、次の性質を有した。

曲げ弾性率 60GN/m²
 曲げ強さ 500MN/m²
 層間剪断強さ 25MN/m²

実施例 32

実施例29の一般手順に従い、連続炭素繊維（“Courtaulds” XAS、6Kトウ）の14テープおよび370℃で30Ns/m²の熔融粘度を有するポリエーテルエーテルケトンを用いて、製造した。装置において、各直径が12.5mmである5本の円筒形バーを380℃に加熱した。14のテープを張力下に引いて幅50mmのバンドを形成し、このバンドを、縦軸を水平にした最初の2本のバーにより形成した調整可能なニップ中に通した。このバンドを引き続いて、縦軸を同様に水平にした3本の追加の加熱されたバーの下と上に通した。最初の2本のバーを使用してニップを形成し、これによつてポリマーをバンドの両側に供給できるようにした。ポリマーのこぼれを防ぐために、2枚の保持用金属シートを2本の加熱されたバーに接触させかつバーの長さに沿って配置して、供給トラフを形成した。最初の2本の加熱されたバーを通過するバン

35

ドの両側に、ポリマーの粉末を供給した。粉末を急速に溶融して、バンドの両側と各加熱バーとの間に形成された2つのニップにおいて溶融物のプールを形成した。最初の2本のバーの間のギャップを調整して、引っ張り速度が0.5m/分であるとき、炭素繊維がポリマーで被覆され、そして生ずる含浸されたテープがほぼ60重量%の炭素繊維と40重量%のポリマーを含有するようにした。繊維含量の調整は、いくつかの方法で達成できることがわかった。

- 1 ニップのギャップを変える。
- 2 予備張力を変える、
- 3 ニップへのフィラメントの供給本数を変える。
- 4 粉末の供給速度を変える、
- 5 ニップにおけるバーの温度を変える（この実施例において使用した樹脂では、好ましい温度範囲は、分解のため、400℃以下であり、そして結晶化の開始のため360℃以上であった）、
- 6 引っ張り速度を変える。

このように形成したテープは、よくぬれるように見え、そして約0.1mmの厚さであった。

実施例 33

実施例32に記載するテープを150mmの長さに切り、そしてマツチドダイ圧縮成形器具内に重ねた。この器具を、普通の実験室用プレス内で、380℃に加熱し、そして成形物が2～5×10⁶N/m²の圧力を受けるように圧縮した。この成形物を10分間その圧力に保持し（型および試料が平衡温度に到達するまで、その時間の半分を要した）、次いでプレスからの取り出し前に加圧下に150℃に冷却した。冷却段階はほぼ20分を要した。型を周囲温度に冷却し、次いで成形物を取り出した。

厚さが0.5mm（4プライ）～4mm（38プライ）の範囲である成形物を、このようにして形成した。成形作業中、少量のポリマーをフラッシュとして型から絞り出し、その結果成形物はもとのテープ中の60重量%に比べて62重量%の炭素繊維を含有した。

次いで成形物をダイヤモンドのウェハーのこぎりで切断して、曲げ技術による機械的試験に適切な試料を形成した。次の結果が得られた。

36

性質	試料 スパン/ 深さの比	値
曲げ弾性率	70:1	130 GN/m ²
曲げ弾性率	30:1	115 (6)GN/m ²
曲げ強さ	30:1	1191(55)MN/m ²
横方向の曲げ強さ	5:1	98(11)MN/m ²
層間の剪断強さ	5:1	81 (4)MN/m ²

（カッコ内の数字は標準偏差を示す）

10 実施例 34

実施例32と同じ装置を用い、テープのある部分において供給を少なくし、他の部分において供給を多くすることによって、いくつかのぬれに劣るテープを製造した。テープの全体の繊維含量は実施例4と同一であるが、多くの解放された繊維はテープの表面上に現われ、他の区域は樹脂に富んでいた。

- 1 一つのテープのぬれに劣る区域が次のテープの樹脂に富んだ区域に隣接して配置されるように注意して、これらのテープを実施例33に記載するように積み重ね、成形した。成形物を視的に検査すると、実質的にぬれない区域が残し、そして解放された繊維は表面から容易に引くことができた。これらの成形物の機械的性質は実施例33において認められた性質に劣っており、そしてとくに層間剪断強さは変化し、そして10MN/m²の低い値（よくぬれた試料についての81に比べて）は共通であった。

- 2 この実施例が示すように、繊維のぬれは主として含浸段階において主として起こり、二次の成形段階で起こらない。しかしながら、圧力を高くしかつ滞留時間を長くすると、ある程度のぬれを達成できるであろうと、信じられる。

実施例 35

- 3 実施例29において形成したテープを裂いてほぼ15mmの幅のテープを形成し、そしてこれらのテープをタビー織（百科辞典ブリカニカの織物の項に記載されている）で織って、ほぼ150mm平方のシートを形成した。

40 実施例 36

実施例35に記載した単一の織ったシートを実施例33に記載するように圧縮成形したが、ただし成形は側壁を拘束しないでアルミニウムシートの間で単に実施した。成形物は厚さ0.2mmの平らなシ

ートであつた。

それ以上の実験において、実施例7に記載するような5枚の織ったシートを、各層がその上と下の層に対して $\pm 45^\circ$ で配向するように、一緒に層状に積重ねた。この積重ねを、側壁を拘束しないで、圧縮成形して厚さ1mmのシートを形成した。直径135mmのディスクをこのシートから切り、そしてこのディスクの剛性および強さをCJフーリー (Hooley) およびSターナー (Turner) が記載する技術 (Mechanical Testing of Plastics, Institute of Mechanical Engineers, June / July 1979, Automotive Engineer) に従い、ディスク曲げ試験および自動化された落錘衝撃試験を用いて測定した。

板の曲げ剛性は50GN/m²の最大値および36GN/m²の最小値を有した。

シートの耐衝撃性は、次のとおりであつた：

初期エネルギー 1.7(0.3) J
破損エネルギー 6.6(1.1) J

(カッコ内は標準偏差である)

最大の剛性の線に沿って切った平行の側面を有する試料を、普通の曲げ試験において測定して、次の結果を得た。

曲げ弾性率 51GN/m²
曲げ強さ 700GN/m²

実施例 37

直径135mmおよび厚さ1mmのディスクを実施例36の手順に従って製造し、そしてこのディスクの表面にわたって均一に分散した3Jの19回の衝撃に付した。これらの衝撃は多少の剝離を起こしたが、損傷した成形物は凝着性を維持した。

次いで損傷したディスクを再成形し、次いで実施例36に記載し、次の結果を得た。

	損傷し、再成形したものの	もとのもの (実施例5)
曲げ剛性(最大)	51 GN/m ²	50 GN/m ²
曲げ剛性(最小)	37 GN/m ²	36 GN/m ²
衝撃 初期	1.9(0.1)J	1.7(0.3)J
衝撃 破損	6.5(2.8)J	6.6(1.1)J

(カッコ内は標準偏差である)

結果に有意差が存在しない。

この実施例が示すように、部分的損傷後、性質

は完全に再生する。

実施例 38

実施例37におけるように製造した損傷したディスクは、計装落錘衝撃試験を用いる5回の衝撃で破壊した。損傷は衝撃子の断面より非常に大きくはない区域に局在化し、そしてすべての破壊した部分は成形物の本体に結合したままであつた。

次いでこの破壊した成形物を再成形し、そして新しい衝撃が前に破壊されたスポットに向けられるように注意して、衝撃試験を実施し、次の結果が得られた。

初期エネルギー 1.8(0.4) J
破損エネルギー 4.6(0.8) J

(カッコ内は標準偏差である)

実施例33および34の結果と比較することにより、これは最も悪い起こりうる場合においても、もとの強さのほぼ70%を記録できることを示す。

実施例 39

実施例36に従って製造した直径135mm、厚さほぼ1mmのディスクを、380°Cに加熱し、次いで直径200mmの常温半球型の雌型の半分に配置した。この型の雄型の半分を手で下にプレスし、100mmの曲率半径を有する半球の部分形成した。直径約100mmまでの部分(一部分を形成する球の中心から約60°の立体角が張る)は二重の曲率によく合致するが、この区域の外部に多少のくねりが起こつた。

実施例 40

幅5mmのテープから5枚の朱子織(百科辞典ブリタニカの織物の項に記載されている)を用いて織ったシートを製造した。乾燥状態において、この織物は二重にわん曲した表面にきわめてすぐれた構成を与え、織物中に孔を形成したかつた。5層の準等万性のシートを製造し、そして実施例36に記載するように成形した。この1mmの厚さのシートを次いで380°Cに加熱し、次のものを含む種々の常温表面に対して成形した：

- 1 直角、
- 2 25mmの曲率半径を有する円筒形表面、
- 3 15mmの曲率半径を有する球形表面。

1および2の場合において、すぐれた合致が得られた。二重の曲率について、球の中心から張る60°の立体角まですぐれた合致が得られた(これは実施例39の実験に類似するが、シートの厚さに

関してきつい曲率半径においてである)。

最も大きい構造物はおだやかな二重曲率のみを要するが、きつい曲率に対しては狭い織りを必要として、とくに朱子織において、織物工業の一般的経験に従い広いタビー織よりも好ましい。

実施例 41

幅2mm、厚さ0.1mmのテープから1枚の40mm平方の材料を織った(タビー織)。この材料のシートの成形適性を、実施例35に記載する広いテープの織物のそれと比較した。狭いテープは形状変化に容易に適合できた。これらの2種類の織物から形成した成形シートは、性質が表面的に類似して見えた。

普通の織物技術を使用するため、狭いテープが実際に用いられると思われる。

実施例 42

実施例32において形成したテープを積重ね、各層が異なる配向をもつ多層複合材料を形成する試みをした。テープは、形成したばかりのとき、室温において「粘着性」ではないので、層は配置および成形作業の間互いに関して動く傾向をもっていたので、繊維は最終成形物において設計した立体配置に配向しなかった。この問題は、はんだごてで層を一緒に局所的に粘着することによって、部分的に克服された。このように形成するとき、シートは側壁を拘束して、繊維が側方に流れかつ設計した配向のパターンを乱すのを防いで、成形しなくてはならなかった。

これと対照的に、織ったシートは取り扱いが便利でありかつ容易であり、そしてインターロックする組織自体が繊維の横方向の動きを防ぐので、側壁を拘束しないで成形できた。側壁を拘束しないで好ましいシートを形成できる能力は、二重バンドのプレスのような方法による連続シートの製作を考えると、ことに有利である。

実施例 43

実施例35に従う織ったシートを重ね、成形して、各層がその上と下の層に対して $\pm 45^\circ$ で存在する、異なる厚さのシートを形成した。これらのシートの衝撃挙動を、計装落錘衝撃試験により決定した。

層の数	厚さ(mm)	衝撃エネルギー	
		初期J	破壊J
1	0.25	0.29	0.78
3	0.79	1.04	3.0
5	1.19	2.2	5.4
9	1.88	4.8	10.9
18	2.88	8.1	23.5

実施例 44

実施例44の手順に従い、ポリエーテルスルホン “Victrex” 200Pおよび炭素繊維(Courtaulds XAS、N.サイズ)からテープを製造した。このポリマーは350°Cで800Ns/m²、そして400°Cで100Ns/m²の熔融粘度を有した。スプレダーを約370~380°Cにコントロールし、そして引張り速度は0.2m/分であつた。この樹脂の高い粘度のため、テープは実施例32に記載するもののほどよくぬれなかつた。樹脂含量をわずかに増加させて、最終テープが50重量%の炭素繊維と50重量%の樹脂を含有するようにした。

試料を実施例33に記載するように形成して、次の性質を有する一軸方向に配向したシートを形成した：

曲げ弾性率	60GN/m ²
曲げ強さ	500MN/m ²
横方向の曲げ強さ	20MN/m ²
層間剪断強さ	26MN/m ²

次いでテープを実施例35および36に従って織り、重ね、そして成形して、次の性質を有する、ほぼ1mmの厚さのシートを形成した：

曲げ剛性(最大)	24GN/m ²
曲げ剛性(極小)	21GN/m ²
衝撃エネルギー(初期)	2.9(0.3) J
衝撃エネルギー(破壊)	7.1(0.3) J

(カッコ内は標準偏差である)

破壊したシートを再成形し、そしてもとの衝撃損傷と同じスポットにおいて試料が衝撃されるように注意して、再試験した。

再成形したシートの曲げ剛性はもとのシートのそれより10%低かつたが、衝撃抵抗はもとの値の60%に減少した。

実施例 45

350°Cで8Ns/m²を熔融粘度を有するポリエーテルスルホンを使用して、炭素繊維のテープを含ました。前記の炭素繊維は、溶液サイジング法に

より5重量%のポリエーテルスルホンで前もつてサイジングされていた。この試料は、それを350℃に加熱された4つのスプレダーの上を0.2m/分の速度で引くことによつて、含浸した。最終の複合材料は、47重量%の炭素繊維を含有した。試料を実施例30に従つて成形し、そして試験して、次の結果を得た：

曲げ弾性率	85GN/m ²
曲げ強さ	680MN/m ²
層間剪断強さ	50MN/m ²

この試料は実施例44において使用したものよりも低い分子量のポリマーから製造したが、複合材料の性質はすぐれていることが認められる。

実施例 46

ガラスのロービングをポリエチレンテレフタレート(270℃で3Ns/m²の熔融粘度)で、実施例32に記載する手順に従うが、280~300℃のバーを用いて、含浸した。80重量%までガラス繊維を満足に混入して、すぐれたぬれを与えることができた。60重量%のガラスにおいて、5m/分の線速度は0.1mmの厚さのテープについて容易に達成された。

実施例 47

ガラスのロービングを270℃で10Ms/m²の熔融粘度のポリプロピレンで、実施例32と同じ装置を使用するが、ただしバーを270℃に維持して、含浸した。50重量%のガラス繊維において、非常によくぬれた0.1mmの厚さのテープが得られ、これはポリプロピレンから作った管および他の部分を上包みするためにことに有用であつた。

実施例 48

ヒドロキシナフトエ酸、テレフタル酸およびヒドロキノンの残基を含有し、そして320℃で熔融粘度が7Ns/m²である、熱互変ポリエステルで、炭素繊維("Celion" 6Kおよび3Kのトウ)を含浸した。装置は実施例32に記載するものと同一であつたが、ただしバーを320℃に維持した。62重量%の炭素繊維を含有する0.1mmの厚さのテープは、すぐれた外観を有した。

実施例 49

過剰の樹脂を含むある材料を含めて、実施例32~38から製造した種々のスクラップ材料片を破壊し、そして普通のスクリュー押出機へ供給し、そして配合して粒体を形成した。粒体は0.25mmまで

の厚さの炭素繊維を含有した。これらの粒体を、普通の成形技術に従い、充填PEEKについて標準の作業条件下に、射出成形した。成形物は次の性質を有し、これらの性質を、普通の配合作業により製造した、最良の入手可能な商用等級の炭素繊維充填PEEKの性質と比較する：

	スクラップ配合物	最良の商用等級
炭素繊維の重量%	55	30
モジュラス	32GN/m ²	13GN/m ²
引張強さ	250MN/m ²	190MN/m ²
表面品質	すぐれる	すぐれる

この実施例から明らかなように、本発明の生成物を普通の加工法用の生成物に変えることができ、この生成物は限在の技術によつて得ることができる生成物よりもいくつかの点ですぐれる。また、シートの製造、積層、ファイラメントの巻き取りなどの種々の長繊維作業からのスクラップを再生して、高い性能の材料にすることができる。再生可能性の特性は、炭素繊維のような高価な原料を用いて作業するとき、大きい経済的意味をもつ。

実施例 50

実施例29の方法に従つて作業するときのロービング中の最適の張力を、6000本のファイラメントを含有する個々のロービングにおいて、含浸前および引張り段階において張力を測定することによつて、決定した(14のロービングを実施例29において使用し、そして作業の張力は実際には下記の値の14倍であろう)。下記の値は、特定のロービング、ポリマーの種類および使用した装置について、最小の作業張力(ケース1)および最大の作業張力(ケース2)であると判断した。ケース1の値より小さい張力値を用いると、製造されたテープ中に繊維の不整列と裂けが存在した。ケース2の値よりも大きい張力値を用いると、繊維の摩耗が観察され、そして解放された繊維がバンド上に蓄積した。異なる条件(ロービング、ポリマーの種類など)の組について、得られる値は異なるが、容易に最適化して、すぐれた品質の生成物を得ることができる。

	含浸前の張力	引張り張力
ケース 1	0.14kg	2.4kg
ケース 2	0.37kg	3.8kg

特公平3-25340

【公報種別】特許法（平成6年法律第116号による改正前。）第17条の3の規定による補正

【部門区分】第2部門第4区分

【発行日】平成9年（1997）11月26日

【公告番号】特公平3-25340

【公告日】平成3年（1991）4月5日

【年通号数】特許公報3-634

【出願番号】特願昭63-27847

【特許番号】2078561

【国際特許分類第6版】

B29C 70/12

B29B 9/14 9350-4F

// B29K 105:14

【F I】

B29C 67/14 Y 7310-4F

【手続補正書】

1 「特許請求の範囲」の項を「1 長さが3～100mmでありかつ低分子量の熱可塑性ポリマーと少なくとも30容量%の平行に配列された強化用フィラメントとを含む繊維強化ベレットと、該繊維強化ベレットの熱可塑性ポリマーよりも高分子量であって前記強化ベレットのポリマーと同一であっても異なってもよい熱可塑性ポリマーとのブレンドを含むこと、前記繊維強化ベレットが、溶融物引出成形法により製造された構造物を細断したものであり、ここで、溶融物引出成形法とは、前記フィラメントを整列させて連続フィ

ラメントのバンドを形成し、このバンドを少なくとも1つのスプレダー表面の上を張力下に引くことによって形成されたニップのところで、前記フィラメントに溶融熱可塑性ポリマーを含浸しそれによってめらすものであること、そして

前記繊維強化ベレットが、ランダムに分散せる個々のフィラメントの形でフィラメントが存在しかつ該フィラメントの少なくとも50重量%が少なくとも3mmの長さを有している成形品に射出成形可能なものであること、を特徴とする繊維強化組成物。」と補正する。